

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—154529

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 57/54
C 07 B 29/00
C 07 C 51/00
67/00
69/653
102/00
103/30

識別記号

庁内整理番号
7188—4H
6556—4H
7188—4H
6556—4H
6556—4H
7375—4H
7375—4H

④ 公開 昭和58年(1983)9月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑬ α-トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体の製造方法

① 特 願 昭57—35932
② 出 願 昭57(1982)3月9日
⑦ 発 明 者 尾島 巖

相模原市南台1—9—2
⑧ 発 明 者 淵上高正
相模原市南台1—9—1
⑨ 出 願 人 財団法人相模中央化学研究所
東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

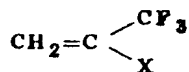
明 細 書

1. 発明の名称

α-トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

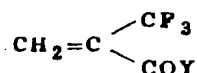
(1) 塩基及びパラジウム触媒の存在下、一般式



で表わされる2-ハロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、一般式

HY

で表わされる化合物及び一酸化炭素を反応させることからなる、一般式



で表わされるα-トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体の製造方法(式中、Xは塩

素、臭素又はヨウ素原子であり、Yは水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は第二級アミノ基である。))。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



(式中、Yは水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は第二級アミノ基である。)で表わされるα-トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体の製造方法に関する。

本発明の前記一般式(I)で表わされるα-トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体は重合させることにより含フッ素ポリアクリル酸誘導体に誘導することができる。含フッ素ポリアクリル酸類はLSI製造用レジストとして有用である。

従来、前記一般式(I)で表わされるα-トリフルオロメチルアクリル酸類を製造する方法としては、

(1)トリフルオロアセトン^をシアノヒドリンとし、アセチル化した後熱分解して α -トリフルオロアクリロニトリルを合成し、これを加水分解し、塩化水を付加した後に加水分解及び脱水反応を行なうことにより α -トリフルオロアクリル酸を合成する方法 (M.W. Buxton, M. Stacey, and J. C. Tatlow, J. Chem Soc., 367 (1954). 参照)、及び(2)3,3,3-トリフルオロイソプロペニルリチウムと二酸化炭素との反応によって α -トリフルオロアクリル酸を合成する方法 (F. G. Drake-Smith, O. J. Stewart, and P. Tarrant J. Org. Chem., 32, 280 (1967). 参照)が知られている。しかし、前者は工率が長くしかも全収率も10%以下であり、工業的には到底採用できる方法ではない。後者は危険な発火性のブチルリチウムを用いるため無水条件が必要であり、しかも反応は -110°C という極低温で行なわなければならないため工業的合成には適していない。

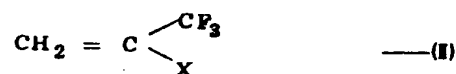
本発明の原料である前記一般式(II)で表わされる2-ハロ-3,3,3-トリフルオロプロペンは、3,3,3-トリフルオロプロペンに塩素、臭素あるいはヨウ素を付加させることによって得られる1,1,1-トリフルオロ-2,3-ジハロプロペン(参考文献A. L. Henne and M. Nager, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1042 (1951). 参照)脱ハロゲン化水素させることによって容易に製造することができる。また、本発明を実施する際は1,1,1-トリフルオロ-2,3-ジハロプロペンを用いて、系中で直接前記一般式(II)で表わされる2-ハロ-3,3,3-トリフルオロプロペンに変換して用いることもできる。

本発明は塩基の存在下に行なうことを必須要件とする。塩基としては、アルカリ金属の水素化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルカリ金属アミド、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン等が挙げられる。塩基の使用量は前

特開昭58-154529(2)

本発明者等は従来法の欠点を克服すべく検討した結果、2-ハロ-3,3,3-トリフルオロプロペンから一挙に α -トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体を合成する工業的方法を見出し本発明を完成した。

本発明は塩基及びパラジウム触媒の存在下、一般式



(式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素原子である。)で表わされる2-ハロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、一般式



(式中、Yは水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は第二級アミノ基である。)で表わされる化合物及び一酸化炭素を反応させ、前記一般式(II)で表わされる α -トリフルオロメチルアクリル酸およびその誘導体を製造するものである。

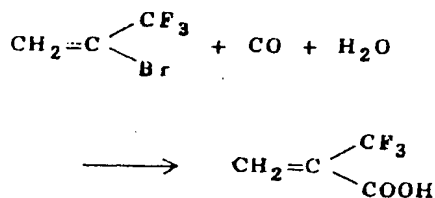
前記一般式(II)の化合物に対して等モルでよい。また、1,1,1-トリフルオロ-2,3-ジハロプロペンを用いる場合には2倍モル用いるのが好ましい。

更に本発明はパラジウム触媒の存在下に行なうことを必須要件とする。パラジウム触媒としては、パラジウム黒、パラジウム炭素、及び酢酸パラジウム、塩化パラジウム等のパラジウム塩に三級ホスフィン^をを添加した触媒、及びジタ^ロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等のパラジウム錯体、更にこれらのパラジウム錯体を担体に担持したもの等を例示することができる。触媒の使用量は前記一般式(II)の化合物に対して1/1000~1/10モルの範囲で用いることができる。

本発明は常圧でも進行するが反応時間、収率の点から10~200気圧の範囲で行なうのが好ましい。触媒は必ずしも必要ではないが、一般的に触媒を用いた方が^{4倍}速いので好ましい。触媒としては、

反応に直接関与しないもの、例えば塩化メチレン、クロロホルム、アセトニトリル、エーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等を使用することが出来る。反応温度は室温から200℃の範囲で行なうことができる。

実施例 1

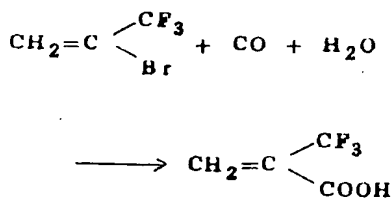


ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 351.0mg (0.50mmol)、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン 8.75g (50mmol)、
水 0.9g (50mmol)

($\nu_{\text{C=O}}$), 1630 ($\nu_{\text{C=C}}$) cm^{-1} .

質量スペクトル: m/e M^+ 140 (67),
123 (40), 120 (12), 101 (26),
95 (26), 76 (73), 75 (56), 73
(13), 69 (100), 53 (11), 45
(54), 31 (17), 27 (12), 26
(14).

実施例 2



ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 70.2mg (0.10mmol)、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン 1.75g (10mmol)、
水 0.18g (10mmol)、トリエチルアミン 1.52

特開昭58-154529(3)

トリエチルアミン 7.58g (75mmol) 及び溶媒のテトラヒドロフラン 50ml を 200ml のオートクレーブに入れ、30気圧の一酸化炭素圧下 60℃ で 18時間加熱攪拌した。反応混合物に 1N-塩酸を加えエチルエーテルで抽出を行なった後、ノナンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析により、2-トリフルオロメチルアクリル酸を収率 40% で得た。反応混合物を蒸留することにより、沸点 79~81℃/40mmHg を有する純粋な 2-トリフルオロメチルアクリル酸 3.90g (収率 56%) を得た。

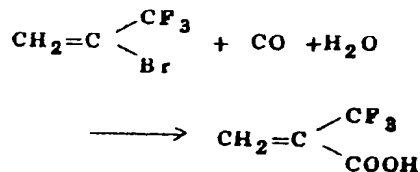
融点: 52.5~53.0℃

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 :TMS): δ 6.52 (四重線,
 $J=1.3\text{Hz}$, 1H), 6.80 (四重線,
 $J=1.8\text{Hz}$, 1H), 9.46 (一重線,
1H).

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 : CFCl_3): δ -66.54
IR (KBr): 3600~2400 (ν_{OH}), 1710

g (15mmol) 及び溶媒の N,N-ジメチルホルムアミド 10ml を 50ml のオートクレーブに入れ 40気圧の一酸化炭素圧下、60℃ で 18時間加熱攪拌した。反応混合物に 1N-塩酸を加えて、酢酸エチルで抽出を行なった後、ノナンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析により、2-トリフルオロメチルアクリル酸を収率 78% で得た。GLC 分取により純粋な 2-トリフルオロメチルアクリル酸を単離した。

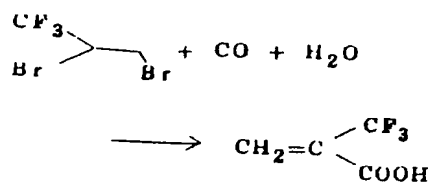
実施例 3



ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 70.2mg (0.10mmol)、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン 1.75g (10mmol)、水 0.18

g (10mmHg)、トリエチルアミン1.52g (15mmHg) 及び溶媒のテトラヒドロフラン10mlを50mlのオートクレーブに入れ35気圧の一酸化炭素圧下、60℃で18時間加熱攪拌した。反応混合物に1N-塩酸を加えてエチルエーテルで抽出を行なった後、ノナンを内部基準とする反応混合物のGLC分析によりα-トリフルオロメチルアクリル酸を収率60%で得た。

実施例 4



ジクロロビス(トリフェニルホスフィン) ペラジウム70.2mg (0.10mmHg)、2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン2.56g (10mmHg)、水0.18g (10mmHg)、トリエチルアミン3.03g

フラン10mlを50mlのオートクレーブに入れ50気圧の一酸化炭素圧下、100℃で7時間加熱攪拌した。反応混合物をエチルエーテルで抽出を行なった後、トルエンを内部基準とする反応混合物のGLC分析により、α-トリフルオロメチル-N,N-ジエチルアクリルアミドを収率43%で得た。GLC分取により純粋なα-トリフルオロメチル-N,N-ジエチルアクリルアミドを単離した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 :TMS): δ 1.15 (三重線, $J=7.0\text{Hz}$, 6H), 3.40 (四重線, $J=7.0\text{Hz}$, 4H), 5.58~5.65 (多重線, 1H), 5.89~6.00 (多重線, 1H).

$^{19}\text{F NMR}$ (CDCl_3 : CFCl_3): -65.73 (三重線, 1.3Hz)

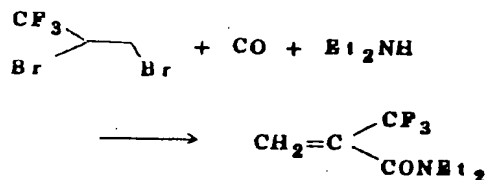
IR (neat): $\frac{3120}{3000}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$), 1640 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) cm^{-1} .

実施例 6

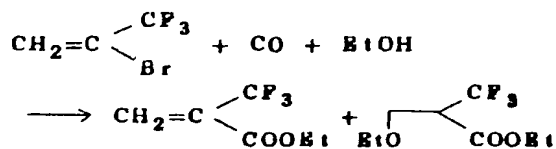
特開昭58-154529(4)

(30mmHg) 及び溶媒のテトラヒドロフラン10mlを50mlのオートクレーブに入れ50気圧の一酸化炭素圧下、60℃で18時間加熱攪拌した。反応混合物に1N-塩酸を加えて、エチルエーテルで抽出を行なった後ノナンを内部基準とする反応混合物のGLC分析により、α-トリフルオロメチルアクリル酸を収率48%で得た。

実施例 5



ジクロロビス(トリフェニルホスフィン) ペラジウム70.2mg (0.10mmHg)、2,3-ジブromo-1,1,1-トリフルオロプロパン2.56g (10mmHg)、ジエチルアミン0.73g (10mmHg)、トリエチルアミン2.53g (25mmHg) 及び溶媒のテトラヒド



ジクロロビス(トリフェニルホスフィン) ペラジウム70.2mg (0.10mmHg)、2-bromo-3,3,3-トリフルオロプロパン1.75g (10mmHg)、エチルアルコール0.46g (10mmHg)、トリエチルアミン1.01g (10mmHg) 及び溶媒のベンゼン20mlを50mlのオートクレーブに入れ、10気圧の一酸化炭素圧下、80℃で15時間加熱攪拌した。トルエンを内部基準とする反応混合物のGLC分析により、α-トリフルオロメチルアクリル酸エチル及び3,3,3-トリフルオロ-2-エトキシメチルプロピオン酸エチルが各々41%及び47%の収率で得た。GLC分取により純粋なα-トリフルオロメチルアクリル酸エチルを単離した。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 :TMS): δ 1.31 (三重線,

$J=7.0\text{Hz}$, 3H), 4.26(四重線, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 6.34~6.42(多重線, 1H), 6.60~6.68(多重線, 1H).

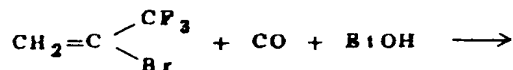
^{19}F NMR ($\text{CDCl}_3 : \text{CFCI}_3$): δ -66.27 (三重線, $J=1.5\text{Hz}$).

IR (neat): 3150 ($\nu_{\text{C}=\text{H}}$), 1735 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1645 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) cm^{-1} .

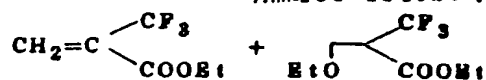
質量スペクトル: m/e M^+ 168 (0), 123 (100), 101 (14), 99 (10), 95 (16), 69 (22), 29 (29), 28 (19), 27 (12).

元素分析:	実験値(%)	計算値(%)
C:	42.60	42.87
H:	4.15	4.20

実施例 7



特開昭58-154529(5)



ジクロロビス(トリフエニルホスフィン) ペラジウム 210.6mg (0.30mmol), 2-ブタノール 3, 3-トリフルオロプロペン 1.75g (10mmol), エチルアルコール 0.46g (10mmol), トリエチルアミン 1.52g (15mmol) 及び溶媒のナトリウム 10mg を 50ml のオートクレーブに入れ 45 気圧の一酸化炭素気圧下、60℃ で 16 時間加熱攪拌した。トルエンを内部基準とする反応混合物の GLC 分析により、3-トリフルオロメチルアクリル酸エチル及び 3,3,3-トリフルオロ-2-エトキシメチルプロピオン酸^{エチル}が各々 43% 及び 46% の収率で得られた。

特許出願人

財団法人 相模中央化学研究所

